

R4

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-158006

(43)Date of publication of application : 30.05.2003

(51)Int.Cl.

H01F 1/053

B22F 3/24

C22C 38/00

(21)Application number : 2001-354286

(71)Applicant : SHIN ETSU CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 20.11.2001

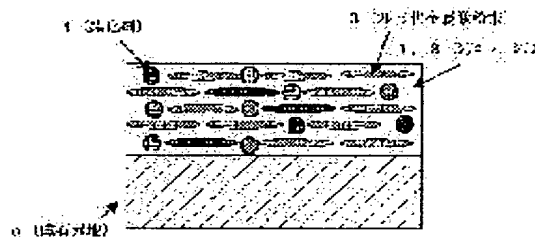
(72)Inventor : HAMADA RYUJI  
MINOWA TAKEHISA

## (54) CORROSION-RESISTANT RARE-EARTH MAGNET

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a corrosion-resistant rare-earth magnet constituted by coating the surface of a rare-earth permanent magnet having a composition expressed by R-T-M-B (wherein, R, T, M, and B respectively denote at least one kind of rare-earth element including Y, Fe or Fe and Co, at least one kind of element selected from among Ti, Nb, Al, V, Mn, Sn, Ca, Mg, Pb, Sb, Zn, Si, Zr, Cr, Ni, Cu, Ga, Mo, W, and Ta, and boron and adjusted in content so as to meet the inequalities of  $5 \text{ wt.\%} \leq R \leq 40 \text{ wt.\%}$ ,  $50 \text{ wt.\%} \leq T \leq 90 \text{ wt.\%}$ ,  $0 \text{ wt.\%} \leq M \leq 8 \text{ wt.\%}$ , and  $0.2 \text{ wt.\%} \leq B \leq 8 \text{ wt.\%}$ , respectively) with a film containing a silicone resin, flaky fine metallic powder, and a complexing agent.

**SOLUTION:** This corrosion-resistant rare-earth magnet can be manufactured inexpensively by applying a treating liquid containing the silicone resin, flaky fine metallic powder, and complexing agent to the surface of the rare-earth permanent magnet. Therefore, the industrial utilization value of this magnet is extremely high.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 21.01.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 14.06.2006

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 2006-15028

[Date of requesting appeal against examiner's] 13.07.2006

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

\* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

---

## CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] R-T-M-B (and it Co(es) the rare earth elements in which R contains Y -- at least -- a kind and T -- Fe or Fe --) M is a kind of element chosen from Ti, Nb, aluminum, V, Mn, Sn, calcium, Mg, Pb, Sb, Zn, Si, Zr, Cr, nickel, Cu, Ga, Mo, W, and Ta at least. The content of each element, respectively  $5\text{wt}\% \leq R \leq 40\text{wt}\%$ ,  $50\text{wt}\% \leq T \leq 90\text{wt}\%$ , The corrosion-resistant rare earth magnet characterized by having the coat which contains silicone resin, flake-like metal impalpable powder, and a complexing agent on the front face of the rare earth permanent magnet written at  $0\text{wt}\% \leq M \leq 8\text{wt}\%$  and  $0.2\text{wt}\% \leq B \leq 8\text{wt}\%$ .

[Claim 2] The corrosion-resistant rare earth magnet according to claim 1 characterized by using methyl system silicone resin, methylphenyl system silicone resin, or the denaturation silicone resin that combined silicone and organic resin as silicone resin.

[Claim 3] The corrosion-resistant rare earth magnet according to claim 1 or 2 characterized by using at least a kind of metal chosen from aluminum, Mg, calcium, Zn, Si, and Mn, and/or the flake-like impalpable powder of these alloys as flake-like metal impalpable powder.

[Claim 4] The corrosion-resistant rare earth magnet according to claim 1, 2, or 3 characterized by the thing which is chosen from a borate, an oxalate, phosphate, phosphite, hypophosphite, a silicate, phosphonate, a phytic acid salt, molybdate, and molybdophosphate, and which use a kind at least as a complexing agent.

[Claim 5] The corrosion-resistant rare earth magnet according to claim 1, 2, or 3 characterized by using the chelating agent which has a kind of chelate [ at least ] formation radical which consists of the amino group, a carboxyl group, a thiol group, a dithiol radical, a sulfone radical, a ketone group, a thioether radical, and a mercaptan radical as a complexing agent.

[Claim 6] The corrosion-resistant rare earth magnet whose average thickness of a coat given in claim 1 thru/or any 1 term of 5 is 1-40 micrometers.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] this invention -- R-T-M-B (the rare earth elements in which R contains Y -- at least -- a kind --) T is a kind of element for which Fe or Fe, and Co and M are chosen from Ti, Nb, aluminum, V, Mn, Sn, calcium, Mg, Pb, Sb, Zn, Si, Zr, Cr, nickel, Cu, Ga, Mo, W, and Ta at least. The content of each element is related with the corrosion-resistant rare earth permanent magnet written at  $5\text{wt}\% \leq R \leq 40\text{wt}\%$ ,  $50\text{wt}\% \leq T \leq 90\text{wt}\%$ ,  $0\text{wt}\% \leq M \leq 8\text{wt}\%$ , and  $0.2\text{wt}\% \leq B \leq 8\text{wt}\%$ , respectively.

[0002]

[Description of the Prior Art] Because of the outstanding magnetic properties, the rare earth permanent magnet is used abundantly in broad fields, such as various electric products and a peripheral device of a computer, and are the important electrical and electric equipment and an electronic ingredient. Since Nd which is a main element existing in abundance from Sm compared with a Sm-Co system permanent magnet, and Co are not used for a Nd-Fe-B system permanent magnet so much, its material cost is especially cheap, and it is the extremely excellent permanent magnet with which magnetic properties also easily endure a Sm-Co system permanent magnet. For this reason, increasingly, the amount of the Nd-Fe-B system permanent magnet used increases, and an application is also spreading in recent years.

[0003] However, since a Nd-Fe-B system permanent magnet contains rare earth elements and iron as a principal component, it has the fault of oxidizing easily in the inside of a short time in the air which wore humidity. For this reason, when it includes in a magnetic circuit, the output of a magnetic circuit is fallen by these oxidation, or there is a problem with which rust pollutes the device circumference.

[0004] Although a Nd-Fe-B system permanent magnet is beginning to be used for motors, such as a motor for automobiles, and a motor for elevators, especially recently, these are obliged to use in a hot and humid environment. Moreover, it must also assume being put to the moisture containing salinity, and it is required that higher corrosion resistance should be realized by low cost. Furthermore, although these motors are short time in the production process, a magnet may be heated by 300 degrees C or more, and in such a case, they also double thermal resistance and are required.

[0005] In order to improve the corrosion resistance of a Nd-Fe-B system permanent magnet, in many cases, various surface treatment, such as resin paint, aluminum ion plating, and nickel plating, is performed, but with the technique of a present stage, it is difficult to deal with the above severe conditions by such surface treatment. For example, resin paint does not have thermal resistance, when corrosion resistance runs short. Since a pinhole exists in nickel plating slightly, rust is generated in the moisture containing salinity. Although ion plating is good in general in thermal resistance and corrosion resistance, it is difficult to need large-scale equipment and to realize low cost.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention was made in order to offer the rare earth system permanent magnet which is equal to use by the above severe conditions, and it aims at offering cheaply the corrosion-resistant rare earth magnet which gave the coat which has corrosion resistance and thermal resistance to this magnet.

[0007]

[The means for solving a technical problem and the gestalt of implementation of invention] The result of having examined wholeheartedly the rare earth system permanent magnet with which this invention person has high corrosion resistance, R-T-M-B (and it Co(es) the rare earth elements in which R contains Y -- at least -- a kind and T -- Fe or Fe --) M is a kind of element chosen from Ti, Nb, aluminum, V, Mn, Sn, calcium, Mg, Pb, Sb, Zn, Si, Zr, Cr, nickel, Cu, Ga, Mo, W, and Ta at least. The content of each element, respectively  $5\text{wt}\% \leq R \leq 40\text{wt}\%$ ,  $50\text{wt}\% \leq T \leq 90\text{wt}\%$ , By giving the coat containing silicone resin, flake-like metal impalpable powder, and a complexing agent to the front face of the rare earth permanent magnet written at  $0\text{wt}\%$

$\leq M \leq 8\text{wt}\%$  and  $0.2\text{wt}\% \leq B \leq 8\text{wt}\%$  The knowledge of the ability to offer a corrosion-resistant rare earth magnet was carried out, terms and conditions were established, and this invention was completed.

[0008] Therefore, this invention offers the corrosion-resistant rare earth magnet characterized by having the coat which contains silicone resin, flake-like metal impalpable powder, and a complexing agent on the front face of the above-mentioned rare earth permanent magnet.

[0009] Hereafter, this invention is explained to a detail. the corrosion-resistant rare earth magnet of this invention -- R-T-M-B (the rare earth elements in which R contains Y -- at least -- a kind --) T is a kind of element for which Fe or Fe, and Co and M are chosen from Ti, Nb, aluminum, V, Mn, Sn, calcium, Mg, Pb, Sb, Zn, Si, Zr, Cr, nickel, Cu, Ga, Mo, W, and Ta at least. The content of each element forms the coat of a specific presentation in the front face of the rare earth permanent magnet written at  $5\text{wt}\% \leq R \leq 40\text{wt}\%$ ,  $50\text{wt}\% \leq T \leq 90\text{wt}\%$ ,  $0\text{wt}\% \leq M \leq 8\text{wt}\%$ , and  $0.2\text{wt}\% \leq B \leq 8\text{wt}\%$ , respectively. In addition, weight % is meant wt%.

[0010] Here, in the above-mentioned R-T-M-B rare earth permanent magnet, as R, Ce, Pr, Nd, Tb, and Dy are desirable, and, as for especially the content, it is desirable that it is the range of 10 - 35wt%. moreover -- in T, as for Co, it is especially desirable among the total amount of Fe and Co less than [ 20wt% ] and that it is 0 - 10wt%, and the range especially of the content of T is 55 - 85wt% -- \*\* -- it is desirable. Especially as M, Nd, aluminum, V, Sn, Si, Zr, Cu, Ga, Mo, and W are desirable, and, as for especially the content, it is desirable that it is the range of 0 - 2wt%. Furthermore, as for the suitable content of B, it is desirable that it is the range of 0.5 - 2wt%.

[0011] In manufacturing said R-T-M-B rare earth permanent magnet used for this invention, a well-known approach is adopted. usually, a first required raw material metal -- a vacuum or inert gas -- it dissolves and creates in Ar ambient atmosphere preferably. Although pure rare earth elements, a rare earth alloy, pure iron, ferroborens, these alloys, etc. are used for a raw material metal, in industrial production, C, N, O, H, P, S, etc. make it typically various unescapable impurities and the thing contained.  $\alpha\text{Fe}$ , R rich phase, B rich phase, etc. may remain other than  $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  phase, and the obtained alloy performs solution treatment if needed. What is necessary is just to heat-treat the conditions at that time at the temperature of 700-1,200 degrees C under a vacuum or Ar ambient atmosphere for 1 hour or more.

[0012] Next, the created raw material metal is ground by coarse grinding, pulverizing, and the phase target. Mean particle diameter is good to make it the range of 0.5-20 micrometers. In less than 0.5 micrometers, it is easy to oxidize and magnetic properties may fall. Moreover, when it exceeds 20 micrometers, there is a possibility that a degree of sintering may worsen.

[0013] This impalpable powder is fabricated by the predetermined configuration and sinters by continuing with the molding press in a magnetic field. Sintering is performed 30 minutes or more under a vacuum or Ar ambient atmosphere in a 900-1,200-degree C temperature requirement. It is good after sintering to carry out aging heat treatment 30 minutes or more at the low temperature below sintering temperature further.

[0014] Two so-called alloying methods which mix and sinter the alloy powder with which not only the above-mentioned approach but two kinds of presentations differ as an approach of manufacturing a magnet, and manufacture a high performance Nd magnet may be used. The method of manufacturing the high performance Nd magnet which maintained a high residual magnetic flux density, high coercive force, and the balance that has a high energy product further is proposed by determining the presentation of two kinds of alloys in consideration of the class of magnetic-substance configuration phase, a property, etc., and combining these with patent No. 2853838, 2853839, JP,5-21218,A, JP,5-21219,A, JP,5-74618,A, and JP,5-182814,A.

[0015] To the rare earth system permanent magnet in this invention, in industrial production, although C, N, O, H, P, S, etc. are contained typically, as for the total, it is desirable an unescapable impurity element and that it is less than [ 2wt% ]. If 2wt(s)% is exceeded, the nonmagnetic component in a permanent magnet may increase, a residual magnetic flux density may become small, and it may not be desirable. Moreover, there is a possibility that rare earth elements may be consumed by these impurities, and may become poor sintering, and coercive force may become low. As total of an impurity is low, a residual magnetic flux density and

coercive force become higher.

[0016] In this invention, it is applying, and making the front face of said permanent magnet carry out heat hardening of the processing liquid containing silicone resin, flake-like metal impalpable powder, and a complexing agent continuously, and a high corrosion resistance coat is formed in a magnet front face.

[0017] Although especially the class of silicone resin used for the processing liquid in this invention is not limited, it can be chosen from resin, such as straight silicone resin, such as methyl silicone resin and methylphenyl silicone resin, and the denaturation silicone resin which combined silicone and various organic resin, for example, silicone polyester resin and a silicone epoxy resin, a silicone alkyd resin, and silicone acrylic resin. Moreover, two or more kinds can be mixed and these can also be used. In addition, as for silicone resin, it is desirable that it is a thing containing a silanol group. Especially as weight average molecular weight, although not limited, it is good to use the thing of 5,000–5,000,000 preferably.

[0018] As flake-like impalpable powder used in this invention, as being chosen from aluminum, Mg, calcium, Zn, Si, and Mn, a kind and/or the flake-like impalpable powder of these alloys can be used as it is few. An average major axis is [ 0.1 micrometers – 15 micrometers and average thickness ] 0.01–5 micrometers, and two or more things have [ the configuration of this impalpable powder ] a desirable aspect ratio (an average major axis / average thickness). More preferably, an average major axis is 1 micrometer – 10 micrometers, and average thickness is 0.1–0.3 micrometers, and aspect ratios (an average major axis / average thickness) are ten or more things. An average major axis may not carry out a laminating in parallel [ flake-like impalpable powder ] with a base in less than 0.1 micrometers, but the adhesion force may be insufficient. When an average major axis exceeds 15 micrometers, at the time of heating printing, a flake is lifted by the volatile matter which evaporated, and a laminating is not carried out in parallel with a base, but there is a possibility of as a result becoming the bad coat of adhesion. Moreover, an average major axis has desirable 15 micrometers or less on the dimensional accuracy of a coat. As for a less than 0.01-micrometer thing, a flake front face may oxidize [ average thickness ] in the manufacture phase of a flake, the film may become weak, and corrosion resistance may get worse. If average thickness exceeds 5 micrometers, distribution of the flake in the inside of said processing liquid worsens, it becomes easy to sediment, processing liquid may become unstable, and, as a result, corrosion resistance may worsen. If an aspect ratio is less than two, it is hard to carry out the laminating of the flake in parallel with a base, and it may become poor adhesion. Although there is no upper limit of an aspect ratio, a not much large thing is not desirable in cost.

[0019] Although the class of complexing agent in this invention will not be limited especially if it has the complexing force to the metal ion of a magnet or a flake, a borate, an oxalate, phosphate, phosphite, hypophosphite, a silicate, phosphonate, a phytic acid salt, molybdate, molybdophosphate, etc. can be used for it, for example. For example, boric-acid zinc, ammonium pentaborate, sodium perborate, an ammonium oxalate, A calcium oxalate, a potassium oxalate, phosphorous acid zinc, phosphorous acid magnesium, Phosphorous acid manganese, phosphorous acid zinc nickel, phosphorous acid zinc magnesium, Calcium phosphate, phosphoric-acid zinc, polyphosphoric acid aluminum, phosphoric-acid 2 hydrogen aluminum, Calcium hypophosphite, sodium hypophosphite, a sodium silicate, A silicic-acid lithium, a potassium silicate, zirconium silicate, a calcium silicate, An aluminum silicate, a magnesium silicate, amino alkylene phosphonic acid, There are phytic acid zinc, phytic acid ethylamine, sodium phytate, phytic acid magnesium, molybdic-acid zinc, molybdic-acid calcium, molybdophosphoric acid aluminum, molybdophosphoric acid calcium, etc. Moreover, chelating agents which have the chelate formation radical of the amino group, a carboxyl group, a thiol group, a dithiol radical, a ketone group, and a thioether radical still more preferably, such as the amino group, a carboxyl group, a thiol group, a dithiol radical, a sulfone radical, a ketone group, a thioether radical, and a mercaptan radical, may be used. For example, triamino triethylamine, amino polyacrylamide, a polyethylene carboxylic acid, a polyethyleneimine thiol, polyethyleneimine dithiol, a polyethyleneimine ketone, a polyacrylic acid thioether, etc. are mentioned. A complexing agent may dissolve in the binder of a coating, or a coating may be made to add it as a pigment.

[0020] 5 – 90wt%, especially 10 – 85wt% of the loadings of the silicone resin in processing liquid are desirable, and 5 – 90wt%, especially 10 – 85wt% of the loadings of flake-like impalpable powder are desirable. Moreover, 1 – 50wt%, especially 5 – 30wt% of the loadings of a complexing agent are desirable. In creating this processing liquid, various solvents can be used for viscosity control. What has the silicone resin to be used and compatibility as a class of solvent is desirable. moreover, an engine-performance improvement sake -- a dispersant, a sedimentation inhibitor, a thickener, a defoaming agent, an anti-skinning agent, a drying agent, and a curing agent -- it hangs down and various additives, such as an inhibitor, may be added a maximum of 10% of the weight.

[0021] After applying said processing liquid to said permanent magnet, it is made to harden by performing heat-treatment. What is necessary is not to be limited especially about the method of application and just to carry out the coat of the above-mentioned processing solution by the well-known approach. It is thought that the silanol group of the end of silicone resin carries out dehydration condensation, and forms a hard coat by heat-treatment. Moreover, it is thought by the reaction of the hydroxyl group and silanol group which exist in a substrate front face that the adhesion force with a substrate is improved. About heating conditions, it is desirable in atmospheric air or inert gas to maintain 5 minutes or more among 50 degrees C – 500 degrees C for less than 5 hours. Hardening is inadequate in less than 5 minutes, and the adhesion force and corrosion resistance worsen. Moreover, if it carries out in 5 hours or more, since it is not only desirable on a production cost, but a damage may be given to a magnet, it is not desirable.

[0022] If in charge of formation of the coat in this invention, two coats and heat-treatment may be performed repeatedly.

[0023] The coat in this invention serves as the structure where flake-like impalpable powder and a complexing agent were combined by the silicone over which the bridge was constructed ( drawing 1 ). Heating decomposes gradually, it changes to a silica 2 in part, silicone 1 and a silica 2 live together, and silicone 1 is considered that a binder consists of a silica 2 and silicone 1. Although the reason which shows high corrosion resistance is not certain, since impalpable powder is a flake-like, in general in parallel with a base, a magnet is covered well and this is considered [ a set and ] with a shielding effect. Moreover, when a metal or an alloy with \*\*\*\* potential is used from a permanent magnet as flake-like impalpable powder 3, these oxidize previously and are considered that there is effectiveness which controls oxidation of the magnet of a substrate. Furthermore, advance of corrosion is controlled, in order for a complexing agent 4 to catch the metal ion eluted by anodic dissolution from a magnet or flake-like impalpable powder and to form an insoluble precise complex under corrosive environment. Moreover, the generated coat also has the description that thermal resistance is high compared with an organic coat, including an inorganic substance mostly.

[0024] As for the average thickness of the coat in this invention, it is desirable for there to be 1–40 micrometers in the range of 5–30 micrometers preferably. In less than 1 micrometer, corrosion resistance may be insufficient, and it may not be desirable. If it exceeds 40 micrometers, it may lifting-come to be easy of an adhesion force fall and interlaminar peeling, and may not be desirable. Furthermore, since the volume of the permanent magnet which can be used will become small even if an appearance configuration is the same if a coat is thickened, a magnet use top may not be desirable, either.

[0025]

[Example] Although a synthetic example, an example, and the example of a comparison are shown and this invention is explained concretely hereafter, this invention is not limited to these.

[0026] The ingot of the presentation which becomes 32Nd–1.2B–59.8Fe–7Co by the weight ratio by the RF dissolution of a [synthetic example] Ar ambient atmosphere was produced. Coarse grinding of this ingot was carried out with the jaw crusher, it pulverized with the jet mill by nitrogen gas further, and the impalpable powder whose mean particle diameter is 3.5 micrometers was obtained. Next, it was filled up with this impalpable powder in the metal mold impressed to 10kOe field, and it was fabricated by the pressure of 1.0 t/cm<sup>2</sup>. Subsequently, it sintered at 1100 degrees C among the vacuum for 2 hours, aging treatment was performed at 550 more degrees C for 1 hour, and it considered as the permanent magnet. After starting the piece of a magnet of

21mm x thickness dimension of 5mm of diameters from the obtained permanent magnet and performing barrel finishing processing, ultrasonic rinsing was performed and it considered as the test piece.

[0027] The silicone indicated in the examples 1-16 of examples 1-16 and the [examples 1-4 of comparison] table 1, the metal flake (0.2 micrometers in the average major axis of 3 micrometers, average thickness), and the complexing agent were mixed by the ratio of a publication, and it distributed by the homogenizer, it stirred with the propeller mixer, processing liquid was created, and said test piece was sprayed with the spray gun. After carrying out heat hardening at 300 degrees C for 30 minutes, as a result of measuring thickness, it was 10 micrometers altogether. The sample which performed aluminum ion plating which adjusted thickness to 10 micrometers, nickel plating, and epoxy resin paint to said test piece was also created for the comparison. About these samples, it is a salt spray test (it applies to JIS-Z - 2371.). Continuation spraying of the brine is carried out at 35 degrees C 5%, and time amount until \*\*\*\* occurs estimates. It carried out and corrosion resistance was evaluated. Moreover, appearance change of the coat after heating at 350 degrees C for 4 hours was investigated visually. It turns out that corrosion resistance and thermal resistance are in a permanent magnet given in this invention as \*\*\*\* compared with the permanent magnet which performed other surface treatment.

[0028]

[Table 1]

	表面処理皮膜 (比は重量パーセント)	用いたシリコンの 重量平均分子量	塩水噴霧試 験 (時間)	350℃、4 時間、加 熱後の皮膜の外観
比較例 1	なし		4	変色
比較例 2	Al イオンレーティング		200	一部変色
比較例 3	Ni メッキ		50	変色、一部ひび割れ
比較例 4	エポキシ樹脂塗装		100	炭化、一部融解
実施例 1	メチルシリコーンレジン / Al フレーク / 亜鉛 亜鉛 = 40 / 40 / 20	2,000,000	1000	変化なし
実施例 2	シリコーンエポキシレジン / Mg フレーク / ショウ酸カルシウム ショウ酸カルシウム = 50 / 30 / 20	20,000	1000	変化なし
実施例 3	シリコーンポリエステルレジン / Zn フレーク / ポリリン酸アルミニウム ポリリン酸アルミニウム = 50 / 40 / 10	10,000	1000	変化なし
実施例 4	メチルフェニルシリコーンレジン / Ca フレーク / 亜リン酸亜鉛 亜リン酸亜鉛 = 20 / 60 / 20	500,000	1000	変化なし
実施例 5	シリコーンアクリルレジン / Mn フレーク / 次亜リン酸ナトリウム 次亜リン酸ナトリウム = 15 / 80 / 5	10,000	1000	変化なし
実施例 6	シリコーンアクリレートレジン / Al フレーク / 亜リン酸アルミニウム 亜リン酸アルミニウム = 85 / 10 / 5	10,000	1000	変化なし
実施例 7	シリコーンエポキシレジン / Si フレーク / アミノアクリルホスホン酸 アミノアクリルホスホン酸 = 70 / 10 / 20	20,000	1000	変化なし
実施例 8	メチルフェニルシリコーンレジン / Zn フレーク / フェイニチン酸エチルアミン フェイニチン酸エチルアミン = 55 / 15 / 30	500,000	1000	変化なし
実施例 9	シリコーンポリエステルレジン / Al フレーク / モリブデン酸亜鉛 モリブデン酸亜鉛 = 80 / 40 / 30	10,000	1000	変化なし
実施例 10	シリコーンアクリルレジン / Mg フレーク / モリブデン酸塩カルシウム モリブデン酸塩カルシウム = 80 / 40 / 30	10,000	1000	変化なし
実施例 11	シリコーンアクリレートレジン / Ca フレーク / アミノポリアクリルアミド アミノポリアクリルアミド = 60 / 30 / 20	10,000	1000	変化なし
実施例 12	シリコーンエポキシレジン / Zn フレーク / ポリエチレンカルボン酸 ポリエチレンカルボン酸 = 40 / 40 / 20	20,000	1000	変化なし
実施例 13	メチルシリコーンレジン / Si フレーク / ポリエチレンシチオール ポリエチレンシチオール = 30 / 40 / 30	2,000,000	1000	変化なし
実施例 14	メチルフェニルシリコーンレジン / Mn フレーク / ポリエチレンイミンシチオール ポリエチレンイミンシチオール = 20 / 60 / 20	500,000	1000	変化なし
実施例 15	シリコーンエポキシレジン / Al フレーク / ポリエチレンイミン ポリエチレンイミン = 40 / 40 / 20	20,000	1000	変化なし
実施例 16	メチルフェニルシリコーンレジン / Si フレーク / ポリアクリル酸オエーテル ポリアクリル酸オエーテル = 30 / 50 / 20	500,000	1000	変化なし

[0029] The sample to which only thickness was changed is created about the case of the [examples 17-36] examples 1, 3, 8, and 15, and it is a squares adhesion test (it applies to JIS-K-

5400 cross cut adhesion test.). the number of the squares which pushed the cellophane tape strongly, lengthened at the include angle of 45 degrees strongly, removed, and remained after putting in an incised wound in a grid pattern so that 100 1mm masses may be made with a cutter knife at a coat -- adhesion -- evaluation -- a salt spray test (it applies to JIS-Z -2371.)

Continuation spraying of the brine is carried out at 35 degrees C 5%, and time amount until \*\*\*\* occurs estimates. It carried out. A result is shown in Table 2. Adhesion may be inferior if too thicker [ if thickness is too thin, corrosion resistance runs short, and ] than Table 2.

[0030]

[Table 2]

	表面処理皮膜	平均膜厚 ( $\mu$ m)	塩水噴霧試験 (時間)	基盤目密着力
実施例 17	メチルシリコン樹脂／Al フレーク／ホウ酸亜鉛	0.5	50	100／100
実施例 18		1.0	500	100／100
実施例 19		10	1000	100／100
実施例 20		40	2000	100／100
実施例 21		50	2000	80／100
実施例 22	シリコンボクシステル樹脂／Zn フレーク／ボクリン酸アルミニウム	0.5	50	100／100
実施例 23		1.0	500	100／100
実施例 24		10	1000	100／100
実施例 25		40	2000	100／100
実施例 26		50	2000	80／100
実施例 27	メチルフェニルシリコン樹脂／Zn フレーク／フイテン酸エチルアミン	0.5	50	100／100
実施例 28		1.0	500	100／100
実施例 29		10	1000	100／100
実施例 30		40	2000	100／100
実施例 31		50	2000	80／100
実施例 32	シリコンボクキシル樹脂／Al フレーク／ボクリアクリル酸オエチル	0.5	50	100／100
実施例 33		1.0	500	100／100
実施例 34		10	1000	100／100
実施例 35		40	2000	100／100
実施例 36		50	2000	80／100

[0031]

[Effect of the Invention] According to this invention, by applying the processing liquid containing silicone resin, flake-like metal impalpable powder, and a complexing agent to the front face of a rare earth permanent magnet, and performing heat hardening, a corrosion-resistant permanent magnet can be offered cheaply and the utility value is very high on industry.

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any



damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

---

## DESCRIPTION OF DRAWINGS

---

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the explanatory view of the structure of the corrosion-resistant coat of this invention.

[Description of Notations]

1 Silicone

2 Silica

3 Flake-like Metal Impalpable Powder

4 Complexing Agent

5 Magnet Base

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

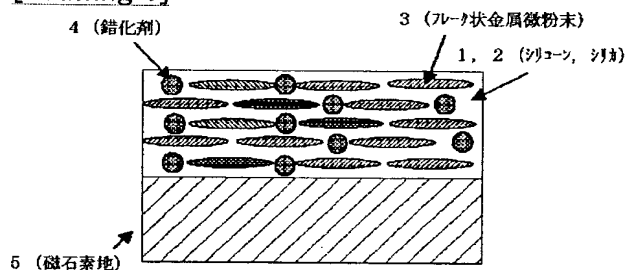
3.In the drawings, any words are not translated.

---

## DRAWINGS

---

[Drawing 1]



---

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-158006

(P2003-158006A)

(43) 公開日 平成15年5月30日 (2003.5.30)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マ-コ-ト* (参考)
H 0 1 F 1/053		B 2 2 F 3/24	1 0 2 Z 4 K 0 1 8
B 2 2 F 3/24	1 0 2	C 2 2 C 38/00	3 0 3 D 5 E 0 4 0
C 2 2 C 38/00	3 0 3	H 0 1 F 1/04	H

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2001-354286(P2001-354286)

(22) 出願日 平成13年11月20日 (2001.11.20)

(71) 出願人 000002060

信越化学工業株式会社

東京都千代田区大手町二丁目6番1号

(72) 発明者 浜田 隆二

福井県武生市北府2-1-5 信越化学工業株式会社磁性材料研究所内

(72) 発明者 美濃輪 武久

福井県武生市北府2-1-5 信越化学工業株式会社磁性材料研究所内

(74) 代理人 100079304

弁理士 小島 隆司 (外1名)

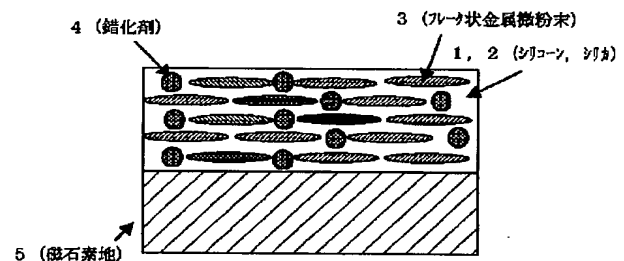
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 耐食性希土類磁石

(57) 【要約】

【課題】 R-T-M-B (RはYを含む希土類元素の少なくとも一種、TはFe又はFe及びCo、MはTi、Nb、Al、V、Mn、Sn、Ca、Mg、Pb、Sb、Zn、Si、Zr、Cr、Ni、Cu、Ga、Mo、W、Taから選ばれる少なくとも一種の元素であって、各元素の含有量がそれぞれ $5\text{wt}\% \leq R \leq 40\text{wt}\%$ 、 $50\text{wt}\% \leq T \leq 90\text{wt}\%$ 、 $0\text{wt}\% \leq M \leq 8\text{wt}\%$ 、 $0.2\text{wt}\% \leq B \leq 8\text{wt}\%$ ) で表記される希土類永久磁石の表面に、シリコーンレジンとフレーク状金属微粉末と錯化剤を含有する皮膜を有することを特徴とする耐食性希土類磁石。

【解決手段】 本発明によれば、シリコーンレジンとフレーク状金属微粉末と錯化剤を含有する処理液を希土類永久磁石の表面に塗布し、加熱硬化を行うことにより、耐食性永久磁石を安価に提供することができ、産業上その利用価値は極めて高い。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】  $R-T-M-B$  ( $R$ は $Y$ を含む希土類元素の少なくとも一種、 $T$ は $Fe$ 又は $Fe$ 及び $Co$ 、 $M$ は $Ti$ 、 $Nb$ 、 $Al$ 、 $V$ 、 $Mn$ 、 $Sn$ 、 $Ca$ 、 $Mg$ 、 $Pb$ 、 $Sb$ 、 $Zn$ 、 $Si$ 、 $Zr$ 、 $Cr$ 、 $Ni$ 、 $Cu$ 、 $Ga$ 、 $Mo$ 、 $W$ 、 $Ta$ から選ばれる少なくとも一種の元素であって、各元素の含有量がそれぞれ $5wt\% \leq R \leq 40wt\%$ 、 $50wt\% \leq T \leq 90wt\%$ 、 $0wt\% \leq M \leq 8wt\%$ 、 $0.2wt\% \leq B \leq 8wt\%$ )で表記される希土類永久磁石の表面に、シリコンレジンとフレーク状金属微粉末と錯化剤を含有する皮膜を有することを特徴とする耐食性希土類磁石。

【請求項2】 シリコンレジンとして、メチル系シリコンレジン、メチルフェニル系シリコンレジン、又はシリコンと有機樹脂を組み合わせた変性シリコンレジンを用いることを特徴とする請求項1記載の耐食性希土類磁石。

【請求項3】 フレーク状金属微粉末として、 $Al$ 、 $Mg$ 、 $Ca$ 、 $Zn$ 、 $Si$ 、 $Mn$ の中から選ばれる少なくとも一種の金属及び／又はこれらの合金のフレーク状微粉末を用いることを特徴とする請求項1又は2記載の耐食性希土類磁石。

【請求項4】 錯化剤として、ホウ酸塩、シュウ酸塩、リン酸塩、亜リン酸塩、次亜リン酸塩、ケイ酸塩、ホスホン酸塩、フィチン酸塩、モリブデン酸塩、リンモリブデン酸塩の中から選ばれる少なくとも一種を用いることを特徴とする請求項1、2又は3記載の耐食性希土類磁石。

【請求項5】 錯化剤として、アミノ基、カルボキシル基、チオール基、ジチオール基、スルホン基、ケトン基、チオエーテル基、メルカプトタン基から成る少なくとも一種のキレート形成基を有するキレート化剤を用いることを特徴とする請求項1、2又は3記載の耐食性希土類磁石。

【請求項6】 請求項1乃至5のいずれか1項に記載の皮膜の平均厚みが $1 \sim 40 \mu m$ である耐食性希土類磁石。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、 $R-T-M-B$  ( $R$ は $Y$ を含む希土類元素の少なくとも一種、 $T$ は $Fe$ 又は $Fe$ 及び $Co$ 、 $M$ は $Ti$ 、 $Nb$ 、 $Al$ 、 $V$ 、 $Mn$ 、 $Sn$ 、 $Ca$ 、 $Mg$ 、 $Pb$ 、 $Sb$ 、 $Zn$ 、 $Si$ 、 $Zr$ 、 $Cr$ 、 $Ni$ 、 $Cu$ 、 $Ga$ 、 $Mo$ 、 $W$ 、 $Ta$ から選ばれる少なくとも一種の元素であって、各元素の含有量がそれぞれ $5wt\% \leq R \leq 40wt\%$ 、 $50wt\% \leq T \leq 90wt\%$ 、 $0wt\% \leq M \leq 8wt\%$ 、 $0.2wt\% \leq B \leq 8wt\%$ )で表記される耐食性希土類永久磁石に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】希土類永久磁石は、その優れた磁気特性のため、各種電気製品やコンピュータの周辺機器等、幅広い分野で多用されており、重要な電気、電子材料である。特に、 $Nd-Fe-B$ 系永久磁石は、 $Sm-Co$ 系永久磁石に比べて主要元素である $Nd$ が $Sm$ より豊富に存在すること、 $Co$ を多量に使用しないことから原材料費が安価であり、磁気特性も $Sm-Co$ 系永久磁石をはるかにしのぐ極めて優れた永久磁石である。このため、近年ますます $Nd-Fe-B$ 系永久磁石の使用量は増大し、用途も広がりつつある。

【0003】しかし、 $Nd-Fe-B$ 系永久磁石は主成分として希土類元素および鉄を含有するため、湿度をおびた空气中で短時間の内に容易に酸化するという欠点を持っている。このため、磁気回路に組み込んだ場合には、これらの酸化により磁気回路の出力を低下したり、錆が機器周辺を汚染する問題がある。

【0004】特に最近では、自動車用モータやエレベータ用モータなどのモータ類にも $Nd-Fe-B$ 系永久磁石が使われはじめているが、これらは高温かつ湿潤な環境での使用を余儀なくされる。また、塩分を含んだ湿気に曝されることも想定しなくてはならず、より高い耐食性を低コストで実現することが要求されている。更に、これらのモータ類は、その製造工程において短時間ではあるが、磁石が $300^\circ C$ 以上に加熱されることがあり、このような場合には耐熱性も合わせて要求される。

【0005】 $Nd-Fe-B$ 系永久磁石の耐食性を改善するため、多くの場合、樹脂塗装、 $Al$ イオンプレーティング、 $Ni$ めっき等の各種表面処理が施されるが、上記のような厳しい条件にこれらの表面処理で対応することは現段階の技術では難しい。例えば、樹脂塗装は耐食性が不足する上、耐熱性がない。 $Ni$ めっきにはピンホールがわずかながら存在するため、塩分を含んだ湿気中では錆が発生する。イオンプレーティングは耐熱性、耐食性においてはおおむね良好であるが、大掛かりな装置を必要とし、低コストを実現するのは困難である。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記のような過酷な条件での使用に耐える希土類系永久磁石を提供するためになされたもので、該磁石に耐食性、耐熱性を有する皮膜を付与した耐食性希土類磁石を安価に提供することを目的とする。

## 【0007】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】本発明者は、高耐食性を有する希土類系永久磁石について鋭意検討した結果、 $R-T-M-B$  ( $R$ は $Y$ を含む希土類元素の少なくとも一種、 $T$ は $Fe$ 又は $Fe$ 及び $Co$ 、 $M$ は $Ti$ 、 $Nb$ 、 $Al$ 、 $V$ 、 $Mn$ 、 $Sn$ 、 $Ca$ 、 $Mg$ 、 $Pb$ 、 $Sb$ 、 $Zn$ 、 $Si$ 、 $Zr$ 、 $Cr$ 、 $Ni$ 、 $Cu$ 、 $Ga$ 、 $Mo$ 、 $W$ 、 $Ta$ から選ばれる少なくとも一種の元素であって、各元素の含有量がそれぞれ $5wt\% \leq R \leq 40wt\%$ 、 $50wt\% \leq T \leq 90wt\%$ 、 $0wt\% \leq M \leq 8wt\%$ 、 $0.2wt\% \leq B \leq 8wt\%$ )で表記される耐食性希土類永久磁石に関するものである。

0 wt%, 50 wt% ≤ T ≤ 90 wt%, 0 wt% ≤ M ≤ 8 wt%, 0.2 wt% ≤ B ≤ 8 wt%) で表記される希土類永久磁石の表面に、シリコーンレジンとフレーク状金属微粉末と錯化剤を含有する皮膜を付与することにより、耐食性希土類磁石を提供できることを知見し、諸条件を確立して本発明を完成させた。

【0008】従って、本発明は、上記希土類永久磁石の表面に、シリコーンレジンとフレーク状金属微粉末と錯化剤を含有する皮膜を有することを特徴とする耐食性希土類磁石を提供する。

【0009】以下、本発明を詳細に説明する。本発明の耐食性希土類磁石は、R-T-M-B (RはYを含む希土類元素の少なくとも一種、TはFe又はFe及びCo、MはTi, Nb, Al, V, Mn, Sn, Ca, Mg, Pb, Sb, Zn, Si, Zr, Cr, Ni, Cu, Ga, Mo, W, Taから選ばれる少なくとも一種の元素であって、各元素の含有量がそれぞれ5 wt% ≤ R ≤ 40 wt%, 50 wt% ≤ T ≤ 90 wt%, 0 wt% ≤ M ≤ 8 wt%, 0.2 wt% ≤ B ≤ 8 wt%) で表記される希土類永久磁石の表面に、特定組成の皮膜を形成したものである。なお、wt%は重量%を意味する。

【0010】ここで、上記R-T-M-B希土類永久磁石において、Rとしては、Ce, Pr, Nd, Tb, Dyが好ましく、その含有量は特に10~35 wt%の範囲であることが好ましい。また、Tにおいて、CoはFeとCoとの総量中、20 wt%以下、特に0~10 wt%であることが好ましく、Tの含有量は特に55~85 wt%の範囲であることが好ましい。Mとしては、特にNd, Al, V, Sn, Si, Zr, Cu, Ga, Mo, Wが好ましく、その含有量は特に0~2 wt%の範囲であることが好ましい。更に、Bの好適含有量は0.5~2 wt%の範囲であることが好ましい。

【0011】本発明に用いられる前記R-T-M-B希土類永久磁石を製造するに当っては、公知の方法が採用される。通常は、まず必要な原料金属を真空又は不活性ガス、好ましくはAr雰囲気中で溶解して作成する。原料金属は、純希土類元素、希土類合金、純鉄、フェロボロン、更にはこれらの合金等を使用するが、工業生産において不可避な各種不純物、代表的にはC, N, O, H, P, S等は含まれるものとする。得られた合金はR, Fe, B相の他にαFe、Rリッチ相、Bリッチ相などが残る場合があり、必要に応じて溶体化処理を行う。その時の条件は真空又はAr雰囲気の下、700~1,200℃の温度で1時間以上熱処理すればよい。

【0012】次に、作成された原料金属は粗粉碎、微粉末と段階的に粉砕される。平均粒径は0.5~20 μmの範囲にすると良い。0.5 μm未満では酸化されやすく、磁気特性が低下してしまう場合がある。また、20 μmを超えると焼結性が悪くなるおそれがある。

【0013】該微粉末は磁場中成形プレスによって所定

の形状に成形され、続いて焼結を行う。焼結は900~1,200℃の温度範囲で真空又はAr雰囲気下にて30分以上行う。焼結後、更に焼結温度以下の低温で30分以上時効熱処理することがよい。

【0014】磁石を製造する方法としては、上記の方法だけでなく、2種類の組成の異なる合金粉末を混合、焼結して高性能Nd磁石を製造する、いわゆる2合金法を用いてもよい。特許第2853838号、同第2853839号、特開平5-21218号、特開平5-21219号、特開平5-74618号、特開平5-182814号公報には、磁性体構成相の種類、特性等を考慮して2種類の合金の組成を決定し、これらを組み合わせることにより、高残留磁束密度と高保磁力、更に高エネルギー積を有するバランスのとれた高性能Nd磁石を製造する方法が提案されている。

【0015】本発明における希土類系永久磁石には、工業生産において不可避な不純物元素、代表的にはC, N, O, H, P, S等が含まれるが、その総和は2 wt%以下であることが望ましい。2 wt%を超えると永久磁石中の非磁性成分が多くなって残留磁束密度が小さくなり好ましくない場合がある。また、希土類元素がこれら不純物に消費されてしまい、焼結不良になり、保磁力が低くなるおそれがある。不純物の総和は低ければ低いほど残留磁束密度、保磁力ともに高くなる。

【0016】本発明においては、前記永久磁石の表面に、シリコーンレジンとフレーク状金属微粉末と錯化剤を含有する処理液を塗布し、続いて加熱硬化させることで、磁石表面に高耐食性皮膜を形成する。

【0017】本発明における処理液に用いられるシリコーンレジン種類は特に限定されるものではないが、メチルシリコーンレジン、メチルフェニルシリコーンレジンなどのストレートシリコーンレジンや、シリコーンとさまざまな有機樹脂を組み合わせた変性シリコーンレジン、例えばシリコーンポリエステル樹脂やシリコーンエポキシ樹脂、シリコーンアルキッド樹脂、シリコーンアクリル樹脂等のレジンから選ぶことができる。また、これらを2種類以上混合して用いることも出来る。なお、シリコーンレジンにはシラノール基を含有するものであることが好ましい。重量平均分子量としては、特に限定されるものではないが、好ましくは5,000~5,000,000のものを使用するとよい。

【0018】本発明にて使用するフレーク状微粉末としては、Al, Mg, Ca, Zn, Si, Mnの中から選ばれる少なくとも一種及び/又はこれらの合金のフレーク状微粉末を用いることができる。該微粉末の形状は、平均長径が0.1 μm~15 μm、平均厚さが0.01~5 μmであって、かつアスペクト比(平均長径/平均厚さ)が2以上のものが好ましい。より好ましくは平均長径が1 μm~10 μm、平均厚さが0.1~0.3 μmであって、かつアスペクト比(平均長径/平均厚さ)

10

20

30

40

50

が10以上のものである。平均長径が0.1  $\mu\text{m}$ 未満では、フレーク状微粉末が素地に平行に積層せず、密着力が不足する場合がある。平均長径が15  $\mu\text{m}$ を超えると、加熱焼付けの時、蒸発した揮発分によりフレークが持ち上げられ、素地に平行に積層せず、その結果密着の悪い皮膜になってしまうおそれがある。また、皮膜の寸法精度上、平均長径は15  $\mu\text{m}$ 以下が望ましい。平均厚さが0.01  $\mu\text{m}$ 未満のものは、フレークの製造段階でフレーク表面が酸化してしまい、膜が脆くなって耐食性が悪化する場合がある。平均厚さが5  $\mu\text{m}$ を超えると、前記処理液中でのフレークの分散が悪くなって沈降しやすくなり、処理液が不安定になって、その結果耐食性が悪くなる場合がある。アスペクト比が2未満だとフレークが素地に平行に積層しにくく、密着不良になる場合がある。アスペクト比の上限はないが、あまり大きいものはコスト的に好ましくない。

【0019】本発明における錯化剤の種類は、磁石やフ  
レークの金属イオンに対し錯化力を有するものであれば  
特に限定されないが、例えばホウ酸塩、シュウ酸塩、リン  
酸塩、亜リン酸塩、次亜リン酸塩、ケイ酸塩、ホスホン  
酸塩、フィチン酸塩、モリブデン酸塩、リンモリブデ  
ン酸塩などを用いることが出来る。例えば、ホウ酸亜  
鉛、ホウ酸アンモニウム、過ホウ酸ソーダ、シュウ酸ア  
ンモニウム、シュウ酸カルシウム、シュウ酸カリウム、  
亜リン酸亜鉛、亜リン酸マグネシウム、亜リン酸マンガン、  
亜リン酸亜鉛ニッケル、亜リン酸亜鉛マグネシウ  
ム、リン酸カルシウム、リン酸亜鉛、ポリリン酸アルミ  
ニウム、リン酸二水素アルミニウム、次亜リン酸カルシ  
ウム、次亜リン酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、ケイ  
酸リチウム、ケイ酸カリウム、ケイ酸ジルコニウム、ケ  
イ酸カルシウム、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸マグネシ  
ウム、アミノアルキレンホスホン酸、フィチン酸亜鉛、  
フィチン酸エチルアミン、フィチン酸ナトリウム、フィ  
チン酸マグネシウム、モリブデン酸亜鉛、モリブデン酸  
カルシウム、リンモリブデン酸アルミニウム、リンモリ  
ブデン酸カルシウム等がある。また、アミノ基、カルボ  
キシル基、チオール基、ジチオール基、スルホン基、ケ  
トン基、チオエーテル基、メルカプトン基など、更に好  
ましくはアミノ基、カルボキシル基、チオール基、ジチ  
オール基、ケトン基、チオエーテル基のキレート形成基  
を有するキレート化剤を用いてもよい。例えばトリアミ  
ノトリエチルアミン、アミノポリアクリルアミド、ポリ  
エチレンカルボン酸、ポリエチレンイミンチオール、ポ  
リエチレンイミンジチオール、ポリエチレンイミンケト  
ン、ポリアクリル酸チオエーテルなどが挙げられる。錯  
化剤は塗料のバインダーに溶解してもよいし、或いは顔  
料として塗料に添加させてもよい。

【0020】処理液中のシリコーンレジン配合量は5〜90wt%、特に10〜85wt%が好ましく、フレーク状微粉末の配合量は5〜90wt%、特に10〜8

5 wt % が好ましい。また、錯化剤の配合量は 1 ~ 50 wt %, 特に 5 ~ 30 wt % が好ましい。この処理液を作成するにあたっては、粘度調整のために各種溶剤を用いることが出来る。溶剤の種類としては、用いるシリコーンレジンと相溶性のあるものが望ましい。また、性能改善のため、分散剤、沈降防止剤、増粘剤、消泡剤、皮張り防止剤、乾燥剤、硬化剤、たれ防止剤などの各種添加剤を最大 10 重量% 添加してもよい。

【 0 0 2 1 】前記永久磁石に前記処理液を塗布した後、  
10 加熱処理を行って硬化させる。塗布方法については特に  
限定されるものではなく、公知の方法で上記処理溶液を  
皮膜させればよい。加熱処理により、シリコーンレジン  
の末端のシラノール基が脱水縮合して硬い皮膜を形成す  
ると考えられる。また、下地表面に存在する水酸基とシ  
ラノール基の反応により、下地との密着力が上がると思  
えられる。加熱条件については、大気又は不活性ガス中  
にて、5 0 ° C ~ 5 0 0 ° C の間で、5 分以上5 時間未満維  
持することが望ましい。5 分未満では硬化が不十分で、  
密着力も耐食性も悪くなる。また、5 時間以上にすると、  
20 と、生産コスト上好ましくないばかりでなく、磁石にダ  
メージを与える可能性もあるので、好ましくない。

【００２２】本発明における皮膜の形成にあたっては、繰り返して重ね塗りと加熱処理を行ってもよい。

【0023】本発明における皮膜は、架橋されたシリコーンによってフレーク状微粉末と錯化剤が結合された構造となる(図1)。シリコーン1は加熱により徐々に分解し、一部シリカ2に変化して、シリコーン1とシリカ2が共存し、バインダーはシリカ2とシリコーン1から成るものと考えられる。高い耐食性を示す理由は定かではないが、微粉末がフレーク状であるため、これが素地に概ね平行にそろい、よく磁石を被覆し、遮蔽効果を持つものと考えられる。また、フレーク状微粉末3として永久磁石より卑な電位を持つ金属或いは合金を用いたときは、これらが先に酸化され、下地の磁石の酸化を抑制する効果があると考えられる。更に腐食環境下で、磁石やフレーク状微粉末からアノード溶解によって溶出した金属イオンを錯化剤4が捕捉し、不溶性の緻密な錯体を形成するため、腐食の進行が抑制される。また、生成された皮膜は無機物を多く含み、有機皮膜に比べて耐熱性が高いという特徴も有する。

【0024】本発明における皮膜の平均厚さは1〜40  $\mu\text{m}$ 、好ましくは5〜30  $\mu\text{m}$ の範囲にあることが望ましい。1  $\mu\text{m}$ 未満では耐食性が不足して好ましくない場合がある。40  $\mu\text{m}$ を超えると、密着力低下や層間剥離を起こしやすくなり、好ましくない場合がある。更に、皮膜を厚くすると、外観形状が同一であっても、使用できる永久磁石の体積が小さくなるため、磁石使用上も好ましくない場合がある。

【0025】

50 【実施例】以下、合成例、実施例及び比較例を示し、本

発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0026】[合成例] Ar 雰囲気の高周波溶解により重量比で、32Nd-1.2B-59.8Fe-7Coなる組成の鋳塊を作製した。このインゴットをジョウクラッシャーで粗粉碎し、更に窒素ガスによるジェットミルで微粉碎を行なって平均粒径が3.5 $\mu$ mの微粉末を得た。次に、この微粉末を、10kOe磁界が印加された金型内に充填し、0.1t/cm<sup>2</sup>の圧力で成形した。

ついで、真空中1100℃で2時間焼結し、更に550℃で1時間時効処理を施して永久磁石とした。得られた永久磁石から径21mm×厚み5mm寸法の磁石片を切り出し、バレル研磨処理を行なった後、超音波水洗を行い、試験片とした。

【0027】[実施例1～16、比較例1～4] 表1の実施例1～16に記載したシリコーン、金属フレーク

(平均長径3 $\mu$ m、平均厚さ0.2 $\mu$ m)、錯化剤を、\*

\*記載の比で混合してホモジナイザで分散し、プロペラミキサで攪拌して、処理液を作成し、スプレーガンにて前記試験片に吹付けを行った。300℃にて30分加熱硬化させた後、膜厚を測定した結果、全て10 $\mu$ mであった。比較のため、前記試験片に膜厚を10 $\mu$ mに調整したAlイオンプレーティング、Niメッキ、エポキシ樹脂塗装を施したサンプルも作成した。これらのサンプルについて、塩水噴霧試験(JIS-Z-2371に準ずる。5%食塩水を35℃にて連続噴霧し、茶錆が発生するまでの時間で評価。)を行い、耐食性を評価した。また、350℃にて4時間加熱した後の皮膜の外観変化を目視にて調べた。本発明に記載の永久磁石は、他の表面処理を施した永久磁石と比べて、耐食性と耐熱性を併わせ持っていることがわかる。

【0028】

【表1】

	表面処理皮膜 (比は重量パーセント)	用いたシリコーンの 重量平均分子量	塩水噴霧試験 (時間)	350℃、4時間、加 熱後の皮膜の外観 変色
比較例 1	なし		4	変色
比較例 2	Alイオンプレーティング*		200	一部変色
比較例 3	Niメッキ		50	変色、一部ひび割れ
比較例 4	エポキシ樹脂塗装		100	炭化、一部融解
実施例 1	メチルシリコーンレジン/Alフレーク/錯化剤 重量比=40/40/20	2,000,000	1000	変化なし
実施例 2	シリコーンエポキシレジン/Mgフレーク/シ リケート重量比=50/80/20	20,000	1000	変化なし
実施例 3	シリコーンエポキシレジン/Znフレーク/ ボリリン酸重量比=50/40/10	10,000	1000	変化なし
実施例 4	メチルシリコーンレジン/Caフレーク/ 亜リン酸重量比=20/60/20	500,000	1000	変化なし
実施例 5	シリコーンアクリレートレジン/Mnフレーク/次 亜リン酸重量比=15/80/5	10,000	1000	変化なし
実施例 6	シリコーンアクリレートレジン/Alフレーク/タイ ン酸重量比=85/10/5	10,000	1000	変化なし
実施例 7	シリコーンエポキシレジン/Siフレーク/アミ ノシリケート重量比=70/10/20	20,000	1000	変化なし
実施例 8	メチルシリコーンレジン/Znフレーク/フ ィン酸重量比=65/15/80	500,000	1000	変化なし
実施例 9	シリコーンボリステルレジン/Alフレーク/モ リブチン酸重量比=30/40/30	10,000	1000	変化なし
実施例 10	シリコーンアクリレートレジン/Mgフレーク/シ リケート重量比=30/40/30	10,000	1000	変化なし
実施例 11	シリコーンアクリレートレジン/Caフレーク/ア ミノシリケート重量比=50/80/20	10,000	1000	変化なし
実施例 12	シリコーンエポキシレジン/Znフレーク/ボ リリン酸重量比=40/40/20	20,000	1000	変化なし
実施例 13	メチルシリコーンレジン/Siフレーク/ボ リリン酸重量比=80/40/80	2,000,000	1000	変化なし
実施例 14	メチルシリコーンレジン/Mnフレーク/ ボリリン酸重量比=20/60/20	500,000	1000	変化なし
実施例 15	シリコーンエポキシレジン/Alフレーク/ボ リリン酸重量比=40/40/20	20,000	1000	変化なし
実施例 16	メチルシリコーンレジン/Siフレーク/ ボリリン酸重量比=80/60/20	500,000	1000	変化なし

【0029】[実施例17～36] 実施例1、3、8、15のケースについて、膜厚のみ変化させたサンプルを作成し、基盤目密着性試験(JIS-K-5400基盤目試験に準ずる。カッターナイフで皮膜に1mmのマス

100個が出来るように基盤目状の切り傷を入れた後、セロファンテープを強く押しつけ、45度の角度に強く引いて剥がし、残った基盤目の数で密着性を評価。)と塩水噴霧試験(JIS-Z-2371に準ずる。5%食

塩水を35℃にて連続噴霧し、茶錆が発生するまでの時間  
間で評価。)を行った。表2に結果を示す。表2より、  
膜厚が薄すぎると耐食性が不足し、厚すぎると密着性が\*

\*劣る場合がある。

【0030】

【表2】

	表面処理皮膜	平均膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	塩水噴霧試験 (時間)	基盤目密着力
実施例 17	メタシリコン樹脂/AI フレーク/硝酸亜鉛	0.5	50	100/100
実施例 18		1.0	500	100/100
実施例 19		10	1000	100/100
実施例 20		40	2000	100/100
実施例 21		50	2000	80/100
実施例 22	シリコンボクシステル樹脂/Zn フレーク/ボリン酸アルミニウム	0.5	50	100/100
実施例 23		1.0	500	100/100
実施例 24		10	1000	100/100
実施例 25		40	2000	100/100
実施例 26		50	2000	80/100
実施例 27	メタシリコン樹脂/Zn フレーク/フイテン酸アミン	0.5	50	100/100
実施例 28		1.0	500	100/100
実施例 29		10	1000	100/100
実施例 30		40	2000	100/100
実施例 31		50	2000	80/100
実施例 32	シリコンボクシステル樹脂/AI フレーク/ボリアクリル酸エチル	0.5	50	100/100
実施例 33		1.0	500	100/100
実施例 34		10	1000	100/100
実施例 35		40	2000	100/100
実施例 36		50	2000	80/100

【0031】

【発明の効果】本発明によれば、シリコン樹脂とフ  
レーク状金属微粉末と錯化剤を含有する処理液を希土類  
永久磁石の表面に塗布し、加熱硬化を行うことにより、  
耐食性永久磁石を安価に提供することができ、産業上そ  
の利用価値は極めて高い。

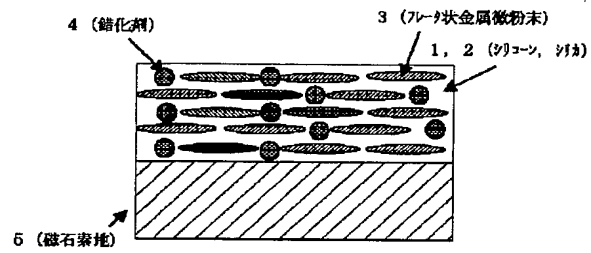
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の耐食性皮膜の構造の説明図である。

【符号の説明】

- 1 シリコン
- 2 シリカ
- 3 フレーク状金属微粉末
- 4 錯化剤
- 40 5 磁石素地

【図1】



---

フロントページの続き

Fターム(参考) 4K018 AA11 AA27 BC30 FA21 JA23  
JA24 JA25 KA45  
5E040 AA04 BC01 BC05 CA01 NN01  
NN05



【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載  
 【部門区分】第7部門第2区分  
 【発行日】平成17年2月24日(2005.2.24)

【公開番号】特開2003-158006(P2003-158006A)  
 【公開日】平成15年5月30日(2003.5.30)  
 【出願番号】特願2001-354286(P2001-354286)  
 【国際特許分類第7版】

H 0 1 F 1/053

B 2 2 F 3/24

C 2 2 C 38/00

【F I】

H 0 1 F 1/04 H

B 2 2 F 3/24 1 0 2 Z

C 2 2 C 38/00 3 0 3 D

【手続補正書】

【提出日】平成16年3月19日(2004.3.19)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0010

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0010】

ここで、上記R-T-M-B希土類永久磁石において、Rとしては、Ce, Pr, Nd, Tb, Dyが好ましく、その含有量は特に10~35wt%の範囲であることが好ましい。また、Tにおいて、CoはFeとCoとの総量中、20wt%以下、特に0~10wt%であることが好ましく、Tの含有量は特に55~85wt%の範囲であることが好ましい。Mとしては、特にNb, Al, V, Sn, Si, Zr, Cu, Ga, Mo, Wが好ましく、その含有量は特に0~2wt%の範囲であることが好ましい。更に、Bの好適含有量は0.5~2wt%の範囲であることが好ましい。